

イオン交換膜を用いる分離操作に関する研究

著者	佐藤 和久
号	1375
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/10182

氏 名 佐 藤 和 久

授 与 学 位 博 士 (工 学)

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 3 月 18 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 62 年 3 月

秋田大学大学院鉱山学研究科燃料化学専攻
修士課程修了

学 位 論 文 題 目 イオン交換膜を用いる分離操作に関する研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 鈴木 睦
東北大学教授 宝澤 光紀 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

本論文は、イオン交換膜を用いたドナン透析および電気透析によるイオンの分離プロセス構築の基礎となる、膜透過速度、分離特性等に及ぼす諸因子の影響を定量的に明らかにすることを目的に、理論ならびに実験の両面から研究を行ったものである。論文は全編6章より構成されており、以下に各章の内容を要約する。

第1章 緒 論

膜分離技術の現状およびイオン交換膜を用いる分離法の特徴について概説するとともに、本研究の目的と概要を述べた。

第2章 回分式ドナン透析実験による対イオンの膜内拡散係数の決定

ドナン透析器全体のイオン移動に関する理論解析を行う前段階として、解析に必要な対イオンの膜内拡散係数の決定法について検討した。従来、膜内拡散係数の決定法として、放射性同位体を用いるトレーサ法、膜の電気伝導度から推算する方法、などが提案されていたが、これらの方法では限定された条件における拡散係数しか求められなかった。

そこで本章では、任意の平均イオン組成に対して、膜内拡散係数を決定できる方法を提案した。この方法では、回分式ドナン透析実験における溶液濃度ならびに膜電位の経時変化を測定し、得られたデータに対して最適化の手法を適用することにより、膜内拡散係数が求められる。

さらに、陽イオン交換膜を用いる K^+-H^+ 交換系を取り上げ、本法によりこれらのイオンの膜

内拡散係数を求めた。Fig. 1 に、溶液の K^+ と H^+ の合算濃度を $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ に固定した条件下で、種々の K^+ 平均組成に対して得られた拡散係数を示したが、膜内拡散係数はイオン組成により変化した。これより、イオンの膜流束を推算する場合、適切な条件下で求めた膜内拡散係数を用いなければ、大きな誤差を生じる可能性があることを指摘した。

第 3 章 連続式ドナン透析器内のイオン移動

本章では、「平行平板流路と攪拌槽を持つドナン透析器」、ならびに「2つの平行平板流路を持つドナン透析器」の2種類を取り上げ、連続式操作における各々の透析器内のイオン移動について、理論および実験の両面から検討した。

初めに、膜内および平行平板流路内を含む透析器全体に関し、拡散、泳動および対流によるイオン移動を考慮してモデルを構築した。そして、基礎式に対して差分化を行い、数値計算により理論解を得た。次に、 K^+-H^+ 交換系および $Ca^{2+}-H^+$ 交換系に対して透析実験を行い、種々のレイノルズ数における各イオンの透析速度を求めた。

Fig. 2 に、2つの平行平板流路を持つ透析器における、透析器における、透析速度の計算および実験結果を示した。この図より、レイノルズ数とともに透析速度が増加すること、そして、 $Ca^{2+}-H^+$ 交換系よりも K^+-H^+ 交換系の透析速度の方が大きいことがわかった。また、計算値と実験値が良好に一致したことより、モデルならびに数値計算の手法の妥当性が確認された。

さらに、計算により透析器内の濃度および電位の分布が得られ、総括物質移動抵抗に対する膜内抵抗の比を表す有効係数も算出された。そして、透析速度および有効係数に及ぼすレイノルズ数ならびに流路高さの影響について、定量的に考察した。また、Fig. 2 における2種類のイオン交換系の相違点に関して、膜内拡散係数の違い、およびイオン交換の選択性におけるイオン価依存性、の観点から検討することにより、透析過程に及ぼすイオンの種類の影響についても考察した。

第 4 章 中和透析脱塩装置内のイオン移動

本章では、中和透析脱塩法を取り上げた。この方法では、陽および陰イオン交換膜ならびに、酸性および塩基性溶液を用い、ドナン透析によりイオンが膜内を移動する。また、脱塩室で中和反応が起こるので、原料溶液に H^+ および OH^- が蓄積せず、平衡論的に高レベルな脱塩が可能であることが知られている。

ここでは、3つの平行平板流路を持つ中和透析装置内のイオン移動に関して、理論および実験の両面から検討した。初めに、連続式プロセスにおけるイオンの移動に関して数学モデルを構築し、その数値解を求めた。また、原料溶液循環式プロセスに対しても、透析器内において擬定常状態を仮定し、連続式のモデルを応用することによって数値解を得た。さらに、 KCl 水溶に対して連続式ならびに循環式の脱塩実験を行った。

Fig. 3 に、連続式プロセスにおける、脱塩室出口溶液のイオン除去率および pH の、計算ならびに実験結果を示した。レイノルズ数が小さいほどイオン除去率が増加したが、これは、脱塩室内における溶液滞在時間が長くなるためである。また、 Cl^- よりも K^+ の除去率の方が高く、それに伴い、

pH は酸性を示した。なお、計算値と実験値の一致は良好であった。

Fig. 4 に、循環式プロセスにおける、原料溶液のイオン除去率および pH の経時変化の、計算ならびに実験結果を示した。ここでも Cl^- より K^+ の除去率の方が高く、pH は酸性を示している。また、計算値と実験値は概ね一致した。これより、連続式ならびに循環式のいずれに対しても、構築したモデルおよび数値計算の手法の妥当性が確認された。

さらに、透析速度、イオン除去率、原料溶液の pH およびレイノルズ数の間の関係について、定量的に考察した。

第 5 章 モザイク荷電膜電気透析法によるアミノ酸－無機塩混合溶液からの脱塩

従来脱塩が難しいとされていたアミノ酸－無機塩混合溶液からの脱塩操作を取り上げ、アミノ酸損失の少ない効率的脱塩の達成を目的に、モザイク荷電膜を用いた新しい電気透析法を提案した。本法では、脱塩室内膜近傍に pH 分布が形成し、それによって荷電したアミノ酸が泳動により膜から遠ざかることにより、アミノ酸の膜透過流束を低く抑えることができる。

初めに、本法により、グルタミン酸あるいはアルギニンと NaCl の混合溶液に対して脱塩実験を行った。

Fig. 5 に、グルタミン酸-NaCl 混合溶液に対して、モザイク荷電膜を用いた本法により行った脱塩実験の結果を示した。120分後には、97%以上の NaCl が除去されているが、グルタミン酸の損失はわずか 8 % であり、本法により無機塩のみを選択的に除去することができた。また本法は、アルギニン溶液に対しても、同様に効率良く脱塩できた。

一方、比較のために行った、陽ならびに陰イオン交換膜を用いる従来の電気透析法による脱塩実験では、無機イオンとともにかなりのアミノ酸が失われたことから、ここで提案した脱塩法の有効性が実証された。

また、種々の条件下で本法による脱塩実験を行い、脱塩効率に及ぼす操作因子の影響について考察した。さらに、脱塩室内のイオン移動に関してモデル解析を行い、濃度、pH および電位の分布と操作因子の関係について考察した。

第 6 章 総 括

第 2 章から第 5 章において、イオン交換膜を用いたドナン透析および電気透析によるイオンの分離操作に関して移動論的立場から検討し、イオンの膜透過速度ならびに分離特性に及ぼす諸因子の影響について調べてきた内容を総括した。

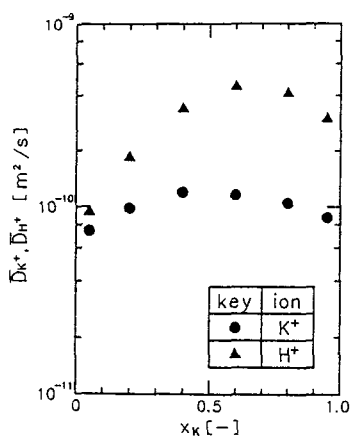


Fig.1 Relation between diffusion coefficients in ion-exchange membrane and average composition of K⁺ in solution

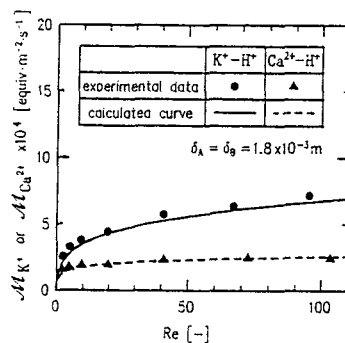


Fig.2 Theoretical and experimental dialytic rates for continuous Donnan diazyzer with two parallel plate channels.

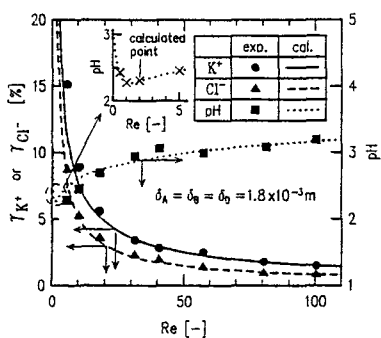


Fig.3 Effect of Re on fractional attainment of deionization and outlet pH of deionization channel for continuous neutralization process.

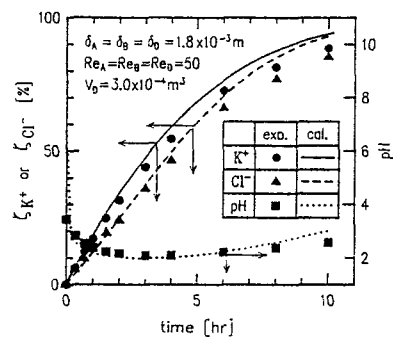


Fig.4 Time courses of fractional attainment of deionization and pH of feed solution for circulating neutralization process.

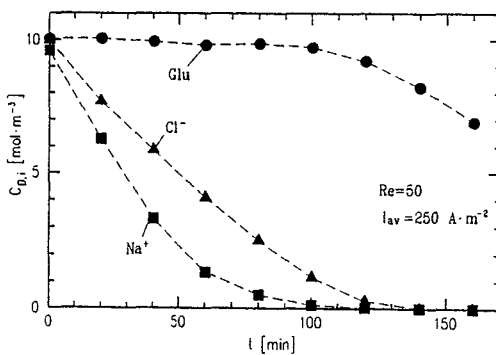


Fig.5 Time courses of concentrations of feedsolution in electrodialysis with charge-mosaic membrane. (Glu-NaCl mixed solution)

論 文 審 査 の 要 旨

近年、化学工業において、高効率化ならびに省エネルギーの観点から膜を用いる分離プロセスの構築に期待が寄せられている。分離対象が溶液中のイオンである場合、イオン交換膜を用いた分離法の使用が一般的であるが、従来この分野に関しては、主に実験的な研究が行われているのみであり、定量的理論に基づく分離プロセスの設計法の確立には至っていない。

本論文は、イオン交換膜を用いる分離プロセスについて、理論および実験の両面から移動論的に検討することにより、分離装置内のイオン移動現象を定量的に考察したもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、ドナン透析器全体のイオン移動に関する理論解析において必要となる対イオンの膜内拡散係数の決定法について検討しており、広い範囲のイオン濃度に対して拡散係数を決定できる方法を提案している。そして、 K^+-H^+ 交換系に対して種々の条件下で回分式ドナン透析実験を行い、得られたデータに対して本法を適用することにより拡散係数を求め、イオン濃度により拡散係数が変化することを指摘している。

第3章では、平行平板流路を持つ連続式ドナン透析器を用いて K^+-H^+ 交換系および $Ca^{2+}-H^+$ 交換系の透析実験を行うとともに、それを理論的に解析している。そして、透析速度に及ぼすレイノルズ数、流路高さならびにイオン価の影響について、定量的に明らかにしている。

第4章では、ドナン透析の応用である中和透析脱塩を取り上げている。そして、平行平板流路型透析装置内のイオン移動に関して理論および実験の両面から検討し、透析速度、イオン除去率、原料溶液 pH およびレイノルズ数の間の関係について、定量的に検討している。

第5章では、従来脱塩が難しいとされていたアミノ酸-無機塩混合溶液からの脱塩操作を取り上げ、アミノ酸損失の少ない効率的脱塩が可能となる、モザイク荷電膜を用いた新しい電気透析法を提案している。そして、脱塩実験により本法の有効性を確認すると共に、透析器内のイオン移動についてモデル解析を行い、現象の把握を試みている。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、イオン交換膜を用いたドナン透析および電気透析によるイオンの分離プロセスについて移動論的立場から検討し、これらの分離プロセス構築の基礎となる、膜透過速度、分離特性等に及ぼす諸因子の影響を定量的に明らかにしたもので、化学工学ならびに化学工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。